

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-286980

(43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 08-099714

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 22.04.1996

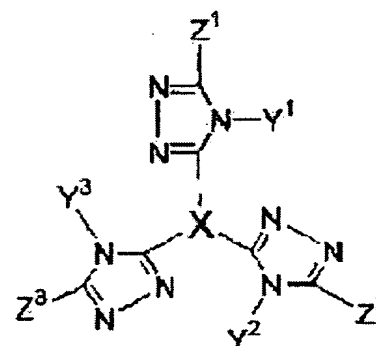
(72)Inventor : ENOKIDA TOSHIO
TAMANO MICHIKO
OKUTSU SATOSHI
ONIKUBO SHIYUNICHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material useful as an electron injection material for producing an organic electroluminescent element excellent in electron transporting ability and injection efficiency from a cathode, slight in aggregation in a thin film, high in luminous efficiency and luminance and long in life, comprising a specific compound.

SOLUTION: This organic electroluminescent element material comprises a compound of the formula [X is a (substituted) trifunctional aryl which may contain N, O or S; Y1 to Y3 and Z1 to Z3 are each H, a halogen, a (substituted) (cyclo)alkyl or a (substituted) aryl which may contain N, O or S] such as 1,3,5- tris(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl). The exemplified compound is obtained, for example, by reacting 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trichloride with hydrazinobenzoic acid and reacting the prepared reaction product with aniline.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286980

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

| | | | | |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 K 11/06 | | | C 0 9 K 11/06 | Z |
| H 0 5 B 33/14 | | | H 0 5 B 33/14 | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-99714

(22) 出願日 平成8年(1996)4月22日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

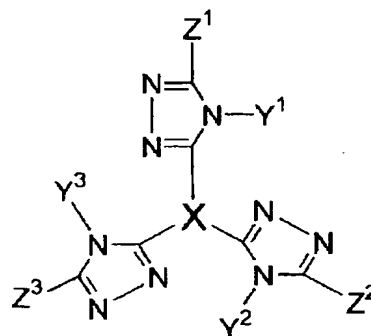
(57) 【要約】

【課題】電子輸送性が優れ、陰極からの注入効率が良好な電子注入材料により、高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【解決手段】下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。更には、一対の電極間に、発光層または発光層および電子注入層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極と発光層との間の少なくとも一層が、一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料の少なくとも一種を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。〔式中、Xは、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでよい置換もしくは未置換の三価のアリール基を表す。Y¹～Y³およびZ¹～Z³は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでよい置換もしくは未置換のアリール基を表す。〕

一般式〔1〕

【化1】

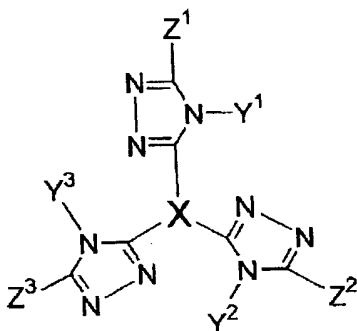


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、Xは、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでよい置換もしくは未置換の三価のアリール基を表す。Y¹～Y³ およびZ¹～Z³ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでよい置換もしくは未置換のアリール基を表す。〕

【請求項2】 一対の電極間に、発光層、または発光層および電子注入層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極と発光層との間の少なくとも一層が、請求項1記載の少なくとも一種の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面光源や発光表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用電子注入材料および高輝度、長寿命の発光素子によるものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率

を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アブライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン化合物を正孔注入層として積層させて高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数100cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成し、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】有機EL素子の有機層の正孔注入材料としては、陽極からの正孔注入効率が良く、注入された正孔を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、正孔移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。電子注入材料としては、陰極からの電子注入効率が良く、注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、電子親和力が大きく、電子移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。

【0005】現在までに提案された正孔注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号、特開昭54-59,143号、米国特許第4,150,978号）、トリアリールピラゾリン誘導体（米国特許第3,820,989号、特開昭51-93,224号、特開昭55-108,667号）、アリールアミン誘導体（米国特許第3,180,730号、米国特許第4,232,103号、特開昭55-144,250号、特開昭56-119,132号）、スチルベン誘導体（特開昭58-190,953号、特開昭59-195,658号）等がある。

【0006】また、電子注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号、特開平3-791号）、キナクリドン誘導体（特開平6-330031号）等があるが、この電子注入材料使用した有機EL素子の陰極から有機層への電子注入特性は充分ではなかった。

【0007】現在までの有機EL素子は、構成を改善することにより発光効率は改良されているが、未だ充分な素子寿命は有していない。特に、陰極金属と有機層界面の接触による注入効率が低く、電極に接触した有機層の耐熱性等も大きな問題になっている。そのため、より高い発光効率であり、長寿命の有機EL素子の開発のために、電子注入材料の開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた電子輸送能力を有し、耐久性のある電子注入材料を提供することにより、さらに該電子注入材料を使用した高輝度、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とす

る。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される少なくとも一種の電子注入材料を使用した有機EL素子が、電子注入能力が大きく、繰り返し使用時の寿命安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

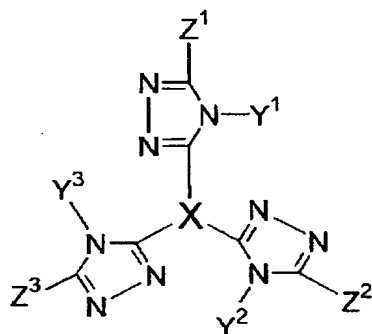
【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

【0010】〔式中、Xは、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでよい置換もしくは未置換の三価のアリール基を表す。Y¹～Y³ およびZ¹～Z³ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでよい置換もしくは未置換のアリール基を表す。〕

一般式〔1〕

【化2】



【0011】更に、本発明は、一対の電極間に、発光層、または発光層および電子注入層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極と発光層との間の少なくとも一層が、一般式〔1〕で示される化合物の少なくとも一種の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【発明の実施の形態】

【0012】本発明の一般式〔1〕で示される化合物のXは、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでよい置換もしくは未置換の三価の芳香族環基である。三価の芳香族環基としては、炭素原子数6～20の芳香族環基、もしくは炭素原子数6～20の芳香族環基同士が結合して形成される残基であってよい。Y¹～Y³ もしくはZ¹～Z³ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでよい置換もしくは未置換のアリール基である。

【0013】Xの具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、ピレン

環、ビフェニル環、ターフェニル環、インデン環、アズレン環、フルオレン環、ピロール環、ピロリン環、ピラゾール環、ピラズリン環、イミダゾール環、トリアゾール環、プリジン環、プリダジン環、プリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、ベンズイミダゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナンスロリン環、フラン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ピラン環、ベンゾフラン環、クマリン環、ジベンゾフラン環、フラボン環、アクリドン環、チアゾール環、チアジアゾール環、チオナフセン環、フェノチアジン基等があるがこれらに限定されるものではない。Xは、以上の縮合芳香族環基から3個の水素原子を除いてできる三価の芳香族環基である。

【0014】ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素がある。置換もしくは未置換のアルキル基としては、炭素原子数1～20のアルキル基から選択され、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等があるがこれらに限定されるものではない。置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数1～10のシクロアルキル基から選択され、具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボナン基、アダマンタン基、4-メチルシクロヘキシル基、4-シアノシクロヘキシル基等があるがこれらに限定されるものではない。窒素原子、酸素原子、硫黄原子を有しても良いアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、9, 10-ジフェニルアントラニル基、ピレニル基、ピリジル基、プリダジル基、プリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、インドリル基、カルバゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、キノキサリル基、ピロリジル基、ピペリジル基、モルフォリル基、ピペラジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基等がある。

【0015】上記記載の基に付加しても良い置換基の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは

は未置換のアルキル基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等の置換もしくは未置換のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6- (パーフルオロエチル) ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換の

アリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス (アセトキシメチル) アミノ基、ビス (アセトキシエチル) アミノ基、ビスアセトキシプロピル) アミノ基、ビス (アセトキシブチル) アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ジシアノメチレン基、および、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、および、ピリジン基、ピラジン基、ピリミジン基、ピリダジン基、トリアジン基、インドール基、キノリン基、アクリジン基、ピロリジン基、ジオキササン基、ピペリジン基、モルフォリン基、ピペラジン基等の複素環基等がある。

【0016】以下に、本発明の有機EL素子に使用される一般式〔1〕の化合物の代表例を具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0017】

【表1】

| 化合物 | 化学構造 | 化合物 | 化学構造 |
|-----|------|-----|------|
| (1) | | (4) | |
| (2) | | (5) | |
| (3) | | (6) | |

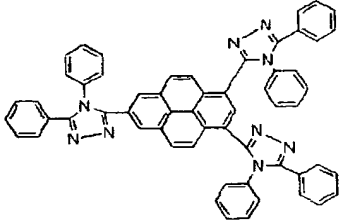
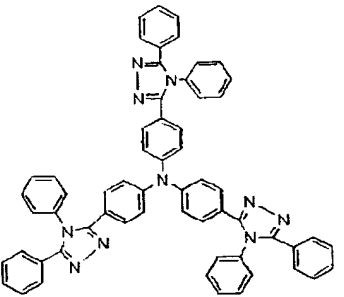
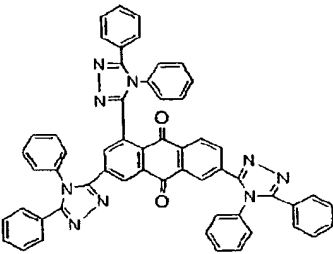
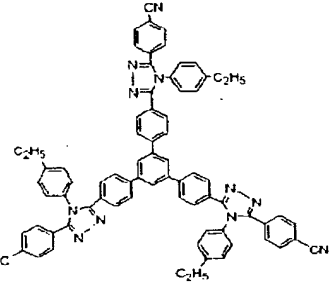
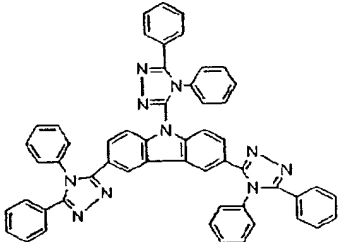
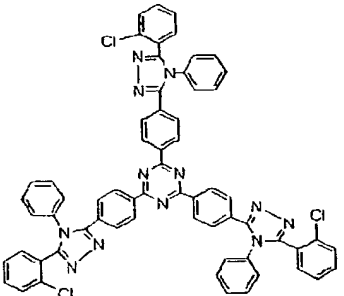
| 化合物 | 化学構造 | 化合物 | 化学構造 |
|-----|------|------|------|
| (7) | | (10) | |
| (8) | | (11) | |
| (9) | | (12) | |

| 化合物 | 化学構造 | 化合物 | 化学構造 |
|------|------|------|------|
| (13) | | (16) | |
| (14) | | (17) | |
| (15) | | (18) | |

【0020】

| 化合物 | 化学構造 | 化合物 | 化学構造 |
|------|------|------|------|
| (19) | | (22) | |
| (20) | | (23) | |
| (21) | | (24) | |

| 化合物 | 化学構造 | 化合物 | 化学構造 |
|------|------|------|------|
| (25) | | (28) | |
| (26) | | (29) | |
| (27) | | (30) | |

| 化合物 | 化学構造 | 化合物 | 化学構造 |
|------|---|------|--|
| (31) |  | (34) |  |
| (32) |  | (35) |  |
| (33) |  | (36) |  |

| 化合物 | 化学構造 |
|------|------|
| (37) | |
| (38) | |
| (39) | |

【0024】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、同一層内で単独で用いても混合して用いても良い。また、必要があれば他の正孔もしくは電子注入性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は、電子輸送能力および陰極からの電子注入性が大きいので、有機EL素子の電子注入層に極めて有効に使用することができる。

【0025】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料が、正孔輸送性もしくは電子輸送性を有している場合もある。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕の化合物は、大きな電子輸送能力を持っているので、発光層と陰極との間の電子注入層の電子注入材

料として使用することが望ましい。

【0026】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と正孔注入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子注入材料を添加することが望ましい。(陽極/発光層/電子注入層/陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と電子注入層を分離している。この構造により、電子注入層から発光層への電子注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が正孔輸送性であること、または発光層中に正孔注入材料を添加することが望ましい。

【0027】また、有機薄膜三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。このような多層構造の素子においても、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することが出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層により形成されても良い。正孔注入層が二層以上の場合、陽極に接している層を正孔注入層、その正孔注入層と発光層との間の層を正孔輸送層と呼び、電子注入層が二層以上の場合、陰極に接している層を電子注入層、その電子注入層と発光層との間の層を電子輸送層と呼ぶ例が多い。

【0028】本発明の有機EL素子は、発光層、電子注入層において、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することができる。

【0029】発光材料としては、固体において強い傾向を有し、薄膜状態において緻密な膜を形成する物質が好ましい。これまで有機EL素子の発光層に用いられてきた公知の材料は、全て本発明の有機EL素子に使用することができる。公知の発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフトロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフトロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシ、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラ

ン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、ジアミン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0030】本発明の有機EL素子に使用できる正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ポルフィリン、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラズロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0031】本発明の有機EL素子に使用する一般式

[1]の化合物と併せて使用できる電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノノン、チオピランジオキsid、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。これらの電子注入材料は、一般式[1]の化合物と同一層に使用することもできるが、一般式[1]の化合物により形成される電子注入層と積層して電子注入効果を向上させることもできる。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加することにより増感させることもできる。

【0032】本発明の一般式[1]の化合物は、有機EL素子の少なくとも一層に使用できる。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0033】陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つ金属が適しており、Au、Pt、Ag、Cu、Al等の金属、金属合金、ITO、NESEAもしくはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0034】陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つ金属もしくは金属合金が

適している。その材料としては、Al、In、Mg、Li、Ca等の金属、もしくは、Mg/Ag、Li/Al、Mg/In等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていても良い。陽極および陰極は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン等の公知の成膜法により作製される。合金の金属比率は、条件によって異なるが、素子の発光輝度、発光効率、素子寿命等の結果より最適の条件を選択して決定される。

【0035】有機EL素子では、効率良く発光させるために、陰極もしくは陽極のうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが好ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面側の電極の光透過率は10%以上が望ましい。

【0036】基板は機械的、熱的強度を有し透明なものであれば良いが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、ポリイミド等の板状もしくはフィルム状のものがあげられる。

【0037】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン法等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。共重合体の場合は、適切な溶剤等に溶解した後に湿式成膜することが好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているであるが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

【0038】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれでも良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用する。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリーレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0039】以上のように、本発明の有機EL素子に一般式[1]の化合物を用いて、電子の輸送能力および陰極面からの電子の注入効率を向上させ、発光効率と発光輝度を高くできた。また、電子注入効率が高いために非

常に安定であり、その結果低い駆動電流で高い発光輝度を得られるため、従来まで大きな問題であった寿命も大幅に低下させることができた。

【0040】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

化合物(4)の合成方法

四つ口フラスコ中に、無水ピリジン100部、1、3、5-ベンゼントリカルボン酸トリクロライド26.6部(0.1モル)、安息香酸ヒドラジド54.4部(0.4モル)を入れ、還流下で5時間攪拌した。反応混合物を水中に於けて沈殿物を生成した後、塩酸、水で洗浄、ろ過した。ろ過物をエタノールで再結晶して57.7部の結晶物を得た。次いで、四つ口フラスコ中に、ポリリン酸100部、得られた結晶物10部、アニリン30部を入れ、175℃で20時間攪拌した。反応生成物を水中に於けて沈殿物を生成した後、水で洗浄、ろ過した。ろ過物をトルエン/エタノールの混合溶媒で再結晶して8.1部の結晶物を得た。分子量、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトル測定の結果、化合物(4)であることを確認した。

【0042】実施例1

洗浄した表面抵抗値10(Ω/\square)のITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンをテトラヒドロフランに溶解させ、スピコーティングにより膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、化合物(2)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、マグネシウムと銀を10:1の重量比で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで120(cd/m^2)、最高輝度12,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率1.2(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発光させたところ、10,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持した。

【0043】実施例2

電子注入層に化合物(12)を使用する以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで155(cd/m^2)、最高輝度17,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率

1.3(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発光させたところ、10,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持した。

【0044】実施例3

洗浄した表面抵抗値10(Ω/\square)のITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作製し、化合物(17)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作製し、マグネシウムと銀を10:1の重量比で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで180(cd/m^2)、最高輝度16,500(cd/m^2)、5V印加時での発光効率1.5(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発光させたところ、10,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持した。

【0045】実施例4

マグネシウムと銀を10:1の重量比で混合した合金に代えて、アルミニウムとリチウムを10:1の重量比で混合した合金で陰極を作製する以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで220(cd/m^2)、最高輝度18,500(cd/m^2)、5V印加時での発光効率1.8(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発光させたところ、20,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持した。

【0046】実施例5

洗浄した表面抵抗値10(Ω/\square)のITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とキナクリドンとを50:1の重量比で真空蒸着して膜厚20nmの発光層を作成し、その上に化合物(17)を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを10:1の重量比で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで1150(cd/m^2)、最高輝度110,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率11.8(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発

光させたところ、20,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持した。

【0047】実施例6

発光層に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とキナクリドンの共蒸着層を設ける代わりに、N, N, N', N' - [4-(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル]-アントラニル-9, 10-ジアミンを真空蒸着して40nmの発光層を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで2300(cd/m^2)、最高輝度115,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率13.6(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発光させたところ、20,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持した。

【0048】実施例7

ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)をテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚40nmの発光層を得る以外は実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで550(cd/m^2)、最高輝度37,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率3.3(lm/W)の発光が得られた。次に、3 mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

【0049】実施例8

4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)-1,1'-ビフェニルを真空蒸着法により膜厚40nmの発光層を得る以外は実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで670(cd/m^2)、最高輝度27,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率2.4(lm/W)の発光が得られた。次に、3 mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

【0050】実施例9

ITO電極付きガラス板に代えて、洗浄した表面抵抗値10(Ω/\square)のITO電極付きPESフィルム基板を使用する以外は、実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで2100(cd/m^2)、最高輝度104,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率14.1(lm/W)の発光が得られた。次に、3 mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。

【0051】実施例10

洗浄した表面抵抗値10(Ω/\square)のITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフ

チル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、N, N, N', N' - [4-(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル]-アントラニル-9, 10-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、その上に化合物(35)を真空蒸着して膜厚30nmの電子輸送層を作成し、さらに、その上に化合物(17)を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを10:1の重量比で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで1250(cd/m^2)、最高輝度130,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率14.2(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発光させたところ、20,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持し、10,000時間以上初期輝度の2/3以上の発光輝度を保持していた。

【0052】実施例11

化合物(35)に代えて、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を使用する以外は、実施例10と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで1200(cd/m^2)、最高輝度127,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率12.9(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発光させたところ、20,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持し、10,000時間以上初期輝度の2/3以上の発光輝度を保持していた。

【0053】実施例12

化合物(17)に代えて、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(ナフトラート)ガリウム錯体を使用する以外は、実施例10と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで1310(cd/m^2)、最高輝度140,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率13.6(lm/W)の緑色発光が得られた。次に、この素子を3(mA/cm^2)の電流密度で連続発光させたところ、20,000時間以上初期輝度の1/2以上の発光輝度を保持し、10,000時間以上初期輝度の2/3以上の発光輝度を保持していた。

【0054】比較例1

化合物(17)に代えて2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを使用する以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで830(cd/m^2)、最高輝度78,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率7.3(lm

／W)の緑色発光が得られた。次に、 3 mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の $1/2$ 以下の発光輝度に2000時間で低下した。

【0055】比較例2

化合物(17)に代えてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで $980\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最高輝度 $95,000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、5V印加時での発光効率 10.8

(lm/W) の緑色発光が得られた。次に、 3 mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の $1/2$ 以下の発光輝度に5600時間で低下した。

【0056】一般式[1]で示される材料を用いた有機EL素子は、初期の発光輝度、発光効率が良好であることに加えて、発光寿命も向上し、発光により生じる素子表面上の未発光部(ダークスポット)の数やその大きさもほとんど押さえることができた。この結果の理由としては、本発明の化合物は、非平面性化合物であり、薄膜を形成した際には、非結晶性薄膜を形成することが可能であること、化合物中に芳香族環基やトリアゾール基を

有しているために、電子注入性および電子輸送性が向上していることがあげられる。更には、一般式[1]で示される化学構造により、化合物の融点、ガラス転移温度が上昇し、耐熱性の高い非結晶性材料として有効であることがあげられる。その結果、連続発光時の素子の発熱、温度や湿度等の環境に対して耐性があり、薄膜の結晶化、凝集がほとんど起こらない高耐久性有機EL素子として有効な材料であることがわかる。

【0057】本発明の有機EL素子は、発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0058】

【発明の効果】本発明により、優れた電子輸送能力、陰極からの注入効率が良好な化合物を電子注入層に使用することにより、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長時間可能な寿命の有機EL素子を得ることができた。これは、成膜された薄膜中の化合物の凝集が少ないために、素子の劣化を防止して、安定した電子注入特性が得られたためと思われる。

フロントページの続き

(72)発明者 鬼久保 俊一
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

THIS FILE CONTAINS (1870)